

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCKET NO: 2839-0065-3 PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yusuke SHIOTA, et al

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP98/01834

INTERNATIONAL FILING DATE: 21 April 1998

FOR: APPARATUS FOR TREATING WASTE WATER

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

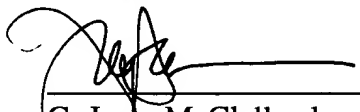
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.:</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	9/103758	22 April 1997
JAPAN	9/164550	20 June 1997
JAPAN	9/258016	24 September 1997

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP98/01834. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
C. Irvin McClelland  
Attorney of Record  
Registration No. 21,124  
William E. Beaumont  
Registration No. 30,996

Crystal Square Five  
Fourth Floor  
1755 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 413-3000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

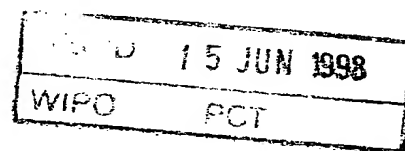
日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT29.05.98  
09/1474287

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1997年 4月22日

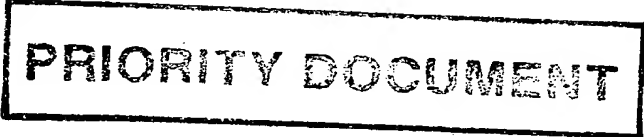


出 願 番 号  
Application Number:

平成 9年特許願第103758号

出 願 人  
Applicant(s):

株式会社日本触媒

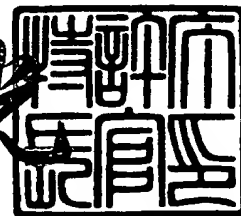
A rectangular stamp with a double border containing the text "PRIORITY DOCUMENT".  
PRIORITY DOCUMENT

1998年 5月 1日



特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3032734

【書類名】 特許願

【整理番号】 00005653

【提出日】 平成 9年 4月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F 1/00

【発明の名称】 廃水の処理方法および装置

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 塩田 祐介

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 石井 徹

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会  
社日本触媒内

【氏名】 三井 紀一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【郵便番号】 541

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 会田 健二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 廃水の処理方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水を処理するに際し、該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けてなることを特徴とする廃水の処理方法。

【請求項2】 流動性押圧材の空隙率が20～70容量%である請求項1記載の方法。

【請求項3】 流動性押圧材が粒状充填物である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 粒状充填物の平均粒径が3～30mmの範囲にある請求項3記載の方法。

【請求項5】 固体触媒および／または吸着材の充填層の下部から上昇流として廃水および／またはガスを流す請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 廃水の処理方法が、固体触媒および／または吸着材を充填してなる反応塔に廃水および酸素含有ガスを供給し、100～370℃の温度、かつ廃水が液相を保持する圧力下に湿式酸化するものである請求項1～5記載の方法。

【請求項7】 固体触媒および／または吸着材を用いて廃水を処理する装置において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けたことを特徴とする廃水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は廃水の処理方法および装置に関し、詳しくは各種産業プラントからの廃水を固体触媒および／または吸着材（以下、単に「固体触媒」という場合もある）を用いて処理する際に、この固体触媒の移動、振動などの運動を効果的に防止し、その運動による摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決して、長期にわたり安定的に廃水を処理する方法、および装置に関する。



## 【0002】

## 【従来の技術】

化学プラント、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷製版設備、写真処理設備などの各種産業プラントから排出される廃水を浄化処理することは湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法、過酸化水素酸化法などの各種方法によって行われている。

## 【0003】

例えば、固体触媒を反応塔に充填した湿式酸化法の場合、この充填層の下部から廃水と空気とを導入して廃水の浄化処理を行うのが一般的である。このため、導入された廃水および空気の作用によって、充填層内での固体触媒の移動、振動などの運動が起こり易くなり、固体触媒の摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が起こるのを避けることができなかった。特に、この固体触媒の摩耗は、処理能力の向上を図るため、廃水および空気の流量を高めると顕著なものとなる。

## 【0004】

現在、このような問題を解決する方法として、固体触媒充填層の上に金網などからなる蓋、あるいは単孔または多孔の板やグリッドなどの固定式押圧手段を設け、固体触媒を上から押さえて、その運動を防止することが行われている。もちろん、触媒充填層の上には何も設置しないことがあるが、多くの場合、上記のように固定式押圧手段が設けられている。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

固体触媒充填層の上に固体触媒の運動を防止するための押圧手段を設けない場合には、固体触媒の運動が激しく、固体触媒の摩耗、ひいてはその性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が顕著となり、長期にわたって安定的に廃水処理を行うのは困難である。

## 【0006】

一方、金網などからなる蓋、あるいは単孔または多孔の板、グリッドなどの固定式押圧手段を設けた場合、廃水処理の開始当初は、固体触媒充填層の上表面と

押圧手段との間に空隙はなく、固体触媒が上から押さえられて、あまり問題が生じることはない。しかし、処理時間の経過とともに、固体触媒が充填層内で密に詰まることになったり、あるいは摩耗などによって若干減量していくことは避けることができない。このため、固体触媒充填層の上部は沈降し、上記従来の固定式押圧手段の場合には、固体触媒充填層の上表面と押圧手段との間に空隙が生じる。その結果、固体触媒の運動が激しくなり、その摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が起こり易くなる。このように、従来の固定式押圧手段によっては、長期にわたって安定的に廃水処理を行うのは困難である。

#### 【0007】

かくして、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理する際に、固体触媒および／または吸着材の充填層内での運動を効果的に防止し、その摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決した廃水の処理方法および装置を提供しようとするものである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の固定式押圧手段の代わりに固体触媒充填層の沈降とともに移動可能な押圧手段について検討を行った。この押圧手段は、固体触媒充填層の上表面との接触面が金網または板で形成され、反応塔内にちょうど収まるような形状の部材、および金属性の棒状または塊状の充填物である。これら部材および充填物は固体触媒充填層の上部の沈降とともに沈降し、固体触媒の運動による摩耗を防止し、性能劣化、圧力損失などの問題を解決するのにある程度の効果があった。特に、反応塔の内径が20mm未満の場合には、上記の部材または充填物で十分であり、100mm未満でも、ほぼ効果が確認できた。しかしながら、反応塔の内径が100mm以上、300mm以上、600mm以上と大きくなるほど、問題が生じ易くなった。この原因は、反応塔の内径が大きい場合、固体触媒が、上記部材または充填物との接触面と平行に、すなわち均一に沈降するのではなく、不均一に沈降するためであった。このため、沈降の程度の大きい箇所では、固体触媒充填層の上表面と上記部材または充填物との間に空隙が生じ、前記のような問題が起こり易くなるのである。

## 【0009】

そこで、本発明者らは更に研究を進め、固体触媒充填層の上に、その充填層の上表面の沈降などの変化に対応して流動し、充填層の上表面との間に空隙が形成されるのを実質的に防止し得るもの、具体的には、例えば球状またはペレット状の充填物を載せてやれば上記のような問題を解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0010】

すなわち、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理するに際し、該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けることを特徴とする廃水の処理方法である。

## 【0011】

また、本発明は、固体触媒および／または吸着材を用いて廃水进行处理する装置において、該固体触媒および／または吸着材の充填層の上に流動性押圧材を設けたことを特徴とする廃水の処理装置である。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

本発明で使用する「流動性押圧材」とは、固体触媒および／または吸着材の、その充填層内での運動を実質的に防止するに十分な程度の荷重を有し、しかも固体触媒および／または吸着材の充填層の上表面の変化に対応して流動し得るものを意味する。このように、本発明の流動性押圧材は、固体触媒および／または吸着材の充填層の上表面の沈降などの変化に対応して流動するため、充填層の上表面と流動性押圧材との間に、固体触媒および／または吸着材が運動を起こすような空隙が形成されるのを実質的に防止することができる。なお、ここにいう運動とは、固体触媒および／または吸着材の望ましくない摩耗を引き起こすような移動、振動などを意味する。

## 【0013】

本発明の流動性押圧材の機能について、図3～6に基づいて以下に説明する。

図5および図6は、固体触媒の運動を防止するために固定押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水処理反応塔中における固体触媒とグリッドとの関係を示

す説明図であり、図5は廃水処理開始当初の状態を、また図6は長期運転後の状態を示す。

【0014】

廃水処理開始当初においては、固体触媒の運動はグリッドによって十分に押さえられているが、ある程度の時間がたつと固体触媒が密に詰まったりして、その充填層の上表面が、特にその中心部から沈降を始め、この上表面の変化に形状が対応できないグリッドとの間には不可避免的に空隙が生じてくる。このため、固体触媒の運動が激しくなって摩耗が進み、最終的には図6に示すような状態になる。

【0015】

図3および図4は、本発明の廃水処理装置における固体触媒と流動性押圧材との関係を示した説明図であり、図3は廃水処理開始当初の状態を、また図4は長期運転後の状態を示す。

【0016】

本発明においては、流動性押圧材が固体触媒充填層の上表面の沈降などの変化とともに流動するため、固体触媒充填層の上表面と流動性押圧材との間には空隙が実質的に生じることがなく、長期運転後でも図4に示すような状態にある。このため、充填層内での固体触媒の運動が効果的に防止され、その摩耗による性能劣化、圧力損失の上昇などの問題が解決される。

【0017】

このように、本発明の流動性押圧材は、固体触媒充填層の上表面が不均一に沈降した場合でも、その沈降にあわせて流動するため、固体触媒充填層の上表面と流動性押圧材との間に望ましくない空隙が形成されるのを実質的に防止することができる。

【0018】

本発明の流動性押圧材には特に制限はなく、その機能としての前記の荷重性および流動性を保持するものであれば、いずれも使用することができる。特に好適なものとしては、粒状の充填物を挙げることができる。そのほかに、繊維状、鎖状、数珠状などの連結体などの使用が期待される。

## 【0019】

そこで、本発明の流動性押圧材を、粒状充填物を例に挙げて、以下に詳細に説明する。

## 【0020】

## (a) 形状

固体触媒充填層の上表面の変化に応じて流動するとの機能を有するものであればいずれの粒状物も使用することができる。特に、反応塔に充填したとき、また固体触媒充填層の上部が沈降したときに、ブリッジを形成して空隙を作ることなく沈降するものが好ましい。その代表例としては、球状、ペレット状、塊状、リング状、サドル状および多面体状を挙げることができる。これらのうち、球状およびペレット状のものが特に好ましい。なお、球状物は必ずしも真球である必要はなく、実質的に球状であればよい。

## 【0021】

## (b) 大きさ

大きさについては、固体触媒の大きさによって変動するので一概に特定できないが、粒状充填物の粒径と固体触媒の粒径との比（粒状充填物の平均粒径／固体触媒の平均粒径）が $5/1 \sim 1/3$ 、好ましくは $3/1 \sim 1/2$ 、特に好ましくは $2/1 \sim 2/3$ の範囲となるようにするのがよい。粒状充填物が固体触媒に比べて大きすぎると、固体触媒の押えとして効果がない箇所、すなわち固体触媒が運動を起こし易い空隙が生じるので好ましくない。また、粒状充填物が固体触媒に比べて小さすぎると、固体触媒充填層中に入り込んでしまうため好ましくない。

## 【0022】

なお、本発明における、粒状充填物、固体触媒および吸着材の「平均粒径」とは、サンプルの粒径の平均値であり、「粒径」とは、その最大径を意味し、例えば球状の場合は直径を、またペレット状の場合には、その対角線の長さを意味する。

## 【0023】

具体的に、球状およびペレット状の充填物の場合、通常、その平均粒径が3～

30 mmの範囲のものが用いられるが、これらのうちでも、4～20 mm、特に5～15 mmの範囲のものが好適に用いられる。

## 【0024】

## (c) 充填量

粒状充填物の反応塔への充填量については特に制限はなく、固体触媒に十分な荷重をかけるとの機能を十分発揮する範囲において、粒状充填物の比重などを考慮して適宜決定することができる。充填量が多すぎるとコストアップとなり、一方少なすぎると固体触媒に十分な荷重をかけることができなくなる。

## 【0025】

具体的には、粒状充填物の充填層の高さは30～1000 mmの範囲から適宜選択することができる。特に、充填層の高さを80～600 mm、さらに150～400 mmとするのが好ましい。

## 【0026】

## (d) 比重

比重についても特に制限はなく、適宜選択することができが、通常、 $2.5 \text{ g/cm}^3$ 以上、好ましくは $4 \sim 12 \text{ g/cm}^3$ の範囲のものを選ぶのがよい。比重が小さすぎると、固体触媒に十分な荷重をかけることができず、十分な荷重をかけるためには、その充填量を増加させることが必要となり、コストアップなどの問題が生じる。また、例えば湿式酸化法において、固体触媒充填層の下部から導入する廃水および空気の流量を増大させると粒状充填物が動き易くなり、摩耗などの問題が生じる。この場合の比重とは、真比重のことであり、一般に用いられている嵩比重、充填比重、見掛け比重とは異なる。

## 【0027】

本発明で使用する粒状充填物としては、細孔などがあまりないものが好適に用いられる。細孔が多く、見掛け比重の小さいものは固体触媒に十分な荷重をかけることができない。したがって、本発明においては、真比重と見掛け比重（粒状充填物の外形体積と質量とから求めたもの）とがほぼ等しいものが好適に用いられる。

## 【0028】

## (e) 材質

材質についても特に制限はなく、通常、金属またはセラミックスが用いられる。具体的には、鉄、銅、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタン、ジルコニウムなどや、チタニア、ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、窒化炭素、ガラスなどを挙げることができる。例えば、湿式酸化法の場合、ステンレス、ハステロイ、インコネル、チタンまたはジルコニウムが好適に用いられる。これらのなかでも、ステンレスが特に好適である。

## 【0029】

## (f) 空隙率

粒状充填物の充填層における空隙率についても特に制限はないが、通常、20～70容量%（全充填層の体積基準）である。好ましくは、30～60容量%、特に好ましくは35～50容量%である。空隙率が小さすぎると、粒状充填物同士の隙間が少なく、廃水および／またはガスの流れが悪くなり、この充填層において圧力損失が生じる。また、大きすぎると、固体触媒に十分な荷重をかけることができなくなる。さらに、廃水および／またはガスの流量が多い場合には、固体触媒の摩耗が著しくなる。

## 【0030】

なお、粒状充填物は、その充填層の全体にわたって、形状、粒径、比重、材質などが同一である必要はなく、前記機能としての荷重性および流動性が保持される限りにおいて、最適なものを適宜選択することができる。例えば、粒状充填物の充填層を上下に2分割し、固体触媒充填層の上表面と接触する粒状充填物の下部層の粒状充填物に関しては、前記機能のうち主として流動性を保持するに好適な形状、粒径などの粒状充填物を選択し、一方その上の上部層の粒状充填物に関しては、主として荷重性を保持するに好適な比重、形状、粒径などの粒状充填物を選択してもよい。

## 【0031】

次に、本発明の廃水処理方法について詳細に説明する。

## 【0032】

本発明の方法による廃水の浄化処理は、廃水を単独で、あるいは必要に応じてガスとともに固体触媒およびその充填層上に設けた流動性押圧材を含む反応塔に導入して行うことができる。そして、本発明の方法によれば、各種廃水、例えば化学プラント、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷製版設備、写真処理設備などの産業プラントから排出される廃水を長期にわたって安定的に浄化処理することができる。特に、各種産業プラントから排出される高い化学的酸素要求量(COD)を有する廃水を浄化処理するのに好適に用いられる。

## 【0033】

上記ガスとしては、廃水の処理を行うために使用する空気、オゾン、酸素、酸素富化ガスなどの酸素含有ガスのほかに、水素、アンモニアなどのガス；廃水の処理により発生した窒素、アンモニア、二酸化炭素などの排ガス；および水蒸気を挙げることができる。

## 【0034】

反応塔における廃水、または廃水およびガスの流れ方向には特に制限はない。しかし、本発明の方法は、廃水単独の場合には、廃水が上昇流として流れるとき、また廃水とガスとが同時に流れる場合には、廃水およびガスのいずれか一方、特に両方が上昇流として流れるときに、固体触媒の運動を効果的に防止して、長期にわたる安定した廃水処理を可能とする。それは、廃水とガスとがともに上昇流として流れる場合には、反応塔内における固体触媒の運動が激しくなって、その摩耗が起こり易くなるからである。なお、廃水（およびガス）が下方向に流れるときには、反応塔内に充填した固体触媒が常に下向きに押されるために、その運動による摩耗は比較的少ないものである。

## 【0035】

廃水およびガスの線速度には特に制限はない。しかし、本発明の方法は、廃水を0.3～120 m/hの範囲の線速度で流すときに効果的であり、固体触媒の運動を効果的に防止することができる。さらに、本発明の方法は、廃水を1.0～60 m/h、特に2.0～30 m/hの範囲の線速度で流すときに、その優れた効果を発揮する。廃水の線速度が0.3 m/h未満である場合、ガスが存在し



ないときには、固体触媒が動いて摩耗することが少ないものである。また、120 m/hを超える場合には、本発明の方法を用いても、固体触媒が比較的多く摩耗する。また、ガスの線速度は、500 m/h以下であることが効果的であり、より効果的には300 m/h以下であり、さらに効果的には150 m/h以下である。500 m/hを超える場合には、本発明の方法を用いても、固体触媒が比較的多く摩耗する。

## 【0036】

上記廃水またはガスの線速度とは、固体触媒を充填した反応塔の断面積あたりに通過する単位時間の廃水またはガスの体積から算出されるものである。

## 【0037】

本発明の方法において、固体触媒および流動性押圧材を充填する反応塔もしくは容器の大きさには特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている大きさの反応塔および容器を用いることができる。しかしながら、本発明の方法は、直径が20～3000 mmの範囲の反応塔を用いるときに効果的であり、固体触媒の運動を効果的に防止することができる。さらに、本発明の方法は、直径が100～2500 mm、特に300～2000 mmの範囲にある反応塔を用いるときに効果的である。一般に、反応塔の直径が20 mm未満のときには、特に本発明に係わる流動性押圧材を用いる必要はなく、100 mm未満のときにも、ほぼ従来の押圧材でも固体粒子の運動を比較的容易に防止することができる。なお、3000 mmを超えるときには、本発明の流動性押圧材だけでは、固体触媒の運動を効果的に防止するのは困難となる。このような場合には、反応塔もしくは容器の内部を内作物により、複数の固体触媒を充填した部屋に仕切ることが効果的である。

## 【0038】

本発明の方法においては、通常、固体触媒を反応塔に充填し、この充填層の上に流動性押圧材を設ける。しかし、本発明においては、このような一層式のほかに、固体触媒充填層および流動性押圧材の組み合わせを複数個設けた、多層式の形態とすることもできる。

【0039】

そのほかに、固体触媒を所定の容器に充填し、容器内の固体触媒充填層の上に流動性押圧材を載せ、一層式または多層式として、この容器をさらに反応塔内に収めて廃水进行处理してもよい。

【0040】

本発明で使用する固体触媒および吸着材については特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている固体触媒および吸着材を用いることができる。

【0041】

固体触媒の例としては、チタン、鉄、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、活性炭などを含有する触媒を挙げることができる。これらのうち、チタン、チタン-ジルコニウム、チタン-鉄などの酸化物が好適に用いられる。これらの触媒は、上記成分（第1成分）のほかに、第2成分を含有してもよい。この第2成分としては、マンガン、コバルト、ニッケル、タングステン、銅、セリウム、銀、白金、パラジウム、ロジウム、金、イリジウム、ルテニウムなどから選ばれる少なくとも1種の金属、またはこれらの金属化合物よりなる成分を用いることができる。この触媒においては、第1成分75～99.95重量%に対して、第2成分25～0.05重量%の割合であることが好ましい。

【0042】

なお、固体触媒の形状には、特に制限はなく、廃水処理に一般的に用いられている形状の固体触媒を用いることができる。通常、球状、ペレット状またはリング状の固体触媒が用いられる。

【0043】

吸着材についても、廃水処理に一般に用いられている種類および形状の吸着材を用いることができる。例えば、チタン、鉄、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウムまたは活性炭を含有する吸着材を挙げることができる。これらのうち、チタン、チタン-ジルコニウム、チタン-鉄などの酸化物が好適に用いられる。また、その形状に関しては、球状、ペレット状またはリング状の吸着材が用いられる。この吸着材は単独でも、あるいは固体触媒と組み合わせて使用することもできる。

## 【0044】

本発明で使用する固体触媒および吸着材の大きさについても特に制限はなく、廃水処理に一般に用いられている大きさの固体触媒および吸着材を用いることができる。本発明の方法は、固体触媒または吸着材の粒径が1～50mmの範囲にあるときに好適に用いられる。すなわち、本発明の方法によれば、粒径が1～50mmの範囲にある固体触媒および／または吸着材を用いて廃水処理する際に、その運動を効果的に防止し、性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決することができる。特に、粒径が1.5～30mm、さらには2～10mmの範囲にある固体触媒および／または吸着材を用いるときに本発明の方法は効果的である。

本発明の方法は、廃水を処理する種々の方法に適用することができ、例えば湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法、過酸化水素酸化法などの処理方法に適用できる。このなかでも、湿式酸化法およびオゾン酸化法による廃水の処理に好適に用いられる。それは、湿式酸化法およびオゾン酸化法においては、廃水とともに酸素またはオゾン含有ガスを流すため、固体触媒が廃水および酸素またはオゾン含有ガスの移動に伴って動き、これらが摩耗しやすくなるからである。

## 【0045】

特に、本発明の方法は、湿式酸化法による廃水の処理に好適に用いられる。湿式酸化法では酸素含有ガスを供給しながら廃水を高温に加熱し、なおかつ高圧下で処理を実施する。一般に湿式酸化法では廃水および酸素含有ガスを、反応塔の下から上に上昇流で流すことが多い。また高圧下で処理することから、圧力を高圧下で制御しているが、多少なりともその圧力変動により酸素含有ガスの体積変化などが生じる。このため湿式酸化法では、特に廃水および酸素含有ガスの移動が激しくなり易く、固体触媒の摩耗が著しいものとなることが多いものである。

そこで、さらに、本発明の方法を湿式酸化法を例に挙げて、以下に具体的に説明する。

## 【0046】

湿式酸化法とは、廃水を100℃～370℃に加熱し、廃水が液相を保持する圧力下で、酸素含有ガスを導入し、廃水を浄化処理する方法である。反応塔での廃水の最高温度は、100～370℃であり、好ましくは150～300℃であ

る。370℃を超えると、廃水が液相を保持できなくなる。一方、100℃未満では、処理効率が著しく低下し、廃水を浄化できないことが多い。なお、300℃以上では、液相を保持するための圧力が著しく高くなり、このための設備費およびランニングコストが高いものとなる。また、150℃未満でも、処理効率が一般に低く廃水の浄化性の劣ることが多い。

【0047】

処理圧力は、処理温度との相関性により適宜選択され、廃水が液相を保持する圧力で行う。

【0048】

廃水の空間速度としては、 $0.1 \text{ hr}^{-1} \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ が効果的である。空間速度が $0.1 \text{ hr}^{-1}$ 未満では、廃水の処理液量が低下し、設備が過大なものとなり、逆に $10 \text{ hr}^{-1}$ を超える場合には処理効率が低下し、好ましくない。好ましい空間速度は $0.3 \text{ hr}^{-1} \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ である。

【0049】

酸素含有ガスとは、分子状酸素またはオゾンを含むガスであり、オゾンおよび酸素のガスを用いる場合には、適宜不活性ガスなどにより希釈して用いることができる。また酸素富化ガスを使用することもでき、これらのガス以外にも他のプラントより生じる酸素含有の排ガスも、適宜使用することもできる。しかしながら最も好ましいものは、価格の安価な空気である。

【0050】

酸素含有ガスの反応塔への供給位置は、反応塔下部であることが効果的である。固体触媒を用いた湿式酸化処理では、このように行うことで、廃水の浄化性および装置運転上の簡易性向上のために好ましいものである。これは、廃水で満たされた反応塔内に酸素含有ガスを供給する形を取るためである。すなわち反応塔下部より供給した酸素含有ガスは、液の中を上昇するため、この場合には、反応塔全体に自然にガスを供給できる。従って酸素含有ガスの反応塔への供給位置は、反応塔の底であることが効果的である。

【0051】

このため排ガスの反応塔からの排出位置は、反応塔上部であることが効果的で

あり、より効果的には反応塔の最上部である。さらに処理液の反応塔上部からの排出位置も、反応塔の最上部であることが効果的であり、排ガスおよび反応塔上部の処理液の両方を共に排出することが、最も効果的である。

#### 【0052】

本発明に係る酸素含有ガスの供給量は、特に限定されるものではなく、廃水の種類および処理の目的、その他の処理条件などにより適宜適切な量とすることができる。

#### 【0053】

本発明において使用する湿式酸化処理装置は、通常使用されるものが用いられ、湿式酸化反応塔は、単管式、多管式のいずれの形式であってもよいが、好ましくは単管式のものである。また本発明に係る廃水の処理方法において「反応塔」と記載した箇所は、「反応管」と置き換えることができるものである。

#### 【0054】

なお、前記湿式酸化法のように、反応塔の下部から廃水および酸素含有ガスを流す場合、ノズルから供給された廃水および酸素含有ガスが固体触媒の一部に高速で衝突することから固体触媒の摩耗を避けることができない場合もある。このような場合、固体触媒充填層の下に、前記固体触媒充填層の上に設けた流動性押圧材と同様のものを1～30cmの層として設けることにより、固体触媒の摩耗を効果的に防止することができる。

#### 【0055】

##### 【発明の効果】

本発明に係る廃水の処理方法は、固体触媒および／または吸着材を用いた種々の廃水の処理方法において、廃水および／またはガスの移動に伴って固体触媒および／または吸着材が動くことを防止し、この固体触媒および／または吸着材の物理的耐久性を向上できるものである。これにより、固体触媒および／または吸着材の性能劣化、圧力損失上昇などの問題を生じ難くできる。

#### 【0056】

また、従来よりも廃水および／またはガスの流量を多く流せる処理条件の設定が可能となる。すなわち、廃水の流量を増すことで廃水の処理量を増加すること

ができ、ガスの流量を増すことで処理効率の向上を図ることができるものである。また、反応塔の形状に関しても、例えば細長い反応塔を用い、固体触媒および／または吸着材を流れる廃水および／またはガスの線速度を上げる処理条件とすることもできる。細長い反応塔とすることにより、反応塔の設備費を下げることもできたり、廃水の浄化性を上げることができる場合もある。また逆に、従来の方法では困難なことが多かった反応塔直径の大きな反応塔を採用することもできる。従来は複数の反応塔を並列に設置する必要があった場合においても、本発明によれば反応塔直径の大きな反応塔にまとめることができ、反応塔の設備費を下げることもできる。すなわち、本発明に係る廃水の処理方法によれば、廃水の処理条件の適用範囲をより広げることができ、最適な処理条件および設備をより広い範囲から選択できるものである。

## 【0057】

したがって、本発明によれば、固体触媒および／または吸着材の耐久性を高め、廃水を浄化性高く処理でき、なおかつ経済的にも優れる廃水の処理方法を提供することができる。

## 【0058】

特に、本発明による廃水の処理方法は、従来前記のような問題点が顕著であった湿式酸化法、湿式分解法、オゾン酸化法などの廃水の処理方法に有効に適用でき、その中でも特に固体触媒の存在下、酸素含有ガスの供給下に廃水を処理する湿式酸化法で効果的なものである。

## 【0059】

このように、本発明によれば、長期にわたって安定的に、かつ効率よく廃水の処理を行うことができる。

## 【0060】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

## 【0061】

## 実施例1

図1に示す湿式酸化処理装置を使用し、下記の条件下で処理を合計で500時

間行った。以下に詳細な実験方法および結果について記述する。

#### 【0062】

処理に使用した固体触媒は、主成分としてチタニアと白金からなる触媒で、それぞれの重量比が $\text{TiO}_2$  : Pt 換算で99 : 1.0であった。また形状は、直径4 mm  $\phi$   $\times$  長さ7 mmのペレット状であった（平均粒径8.1 mm）。この触媒は、直径300 mm、長さ8000 mmの円筒状の反応塔に500リットル充填した。そしてこの固体触媒の充填層の上に、直径6 mm、長さ5~8 mm（平均長さ6.5 mm）の円柱状のSUS製ペレット（平均粒径8.5 mm）を高さ方向で150 mm充填した。このペレットの比重は、約7.9 g/cm<sup>3</sup>であり、空隙率は43%であった。なお、該固体触媒の充填層の下にも、上記と同じSUS製ペレットを高さ方向で100 mm充填した。

#### 【0063】

処理の方法は、廃水供給ライン10より送られてくる廃水を、廃水供給ポンプ3で1 m<sup>3</sup>/hrの流量で昇圧フィードした後、熱交換器2で反応塔の最高温度が250℃となるようにバイパス調整弁8で調節して、反応塔1の底より供給した。また空気を酸素含有ガス供給ライン11より供給し、コンプレッサー4で昇圧した後、 $\text{O}_2/\text{COD}(\text{Cr})$ （空気中の酸素量/化学的酸素要求量）= 1.

5の割合となるように熱交換器2の手前から供給し、該廃水に混入した。湿式酸化処理した処理液は、処理液ライン12を経て、冷却器9で冷却した後、気液分離器5で気液分離処理した。気液分離器5においては、液面コントローラ（LC）により液面を検出して液面制御弁6を作動させて一定の液面を保持するとともに、圧力コントローラ（PC）により圧力を検出して圧力制御弁7を作動させて70 kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力を保持するように操作した。そして処理液は、処理液排出ライン14から排出した。処理開始時の反応塔入口圧力（PI）は、72 kg/cm<sup>2</sup>Gであった。

#### 【0064】

処理に供した廃水は、COD(Cr)が43 g/リットル、pH 3.7であった。

500時間後に得られた処理液の結果は、COD(Cr) 0.3 g/リットル、pH 5.6であった。また500時間後の反応塔入口圧力（PI）は、72 kg

$\text{g}/\text{cm}^2\text{G}$ であった。

【0065】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放してSUS製ペレットを取り除き、固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、5cmの沈降が観察された。また、固体触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行ったが、特に固体触媒の変化は観察されなかった。

【0066】

#### 比較例1

図1に示す湿式酸化処理装置を使用し、固体触媒の充填層の上にSUS製ペレットを充填せず、他の充填物を充填した以外は、実施例1と同じ処理条件で処理を行った。固体触媒の上に積めた充填物は、反応塔内に収まる直径296mm、高さ500mmの円筒状のSUS製容器で、円筒の下面は、SUS製金網であった。そして該SUS製容器の内部に、実施例1と同じSUS製ボールを高さ方向で130mm充填した。処理開始時の反応塔入口圧力(PI)は、 $72\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ であった。

【0067】

500時間後に得られた処理液の結果は、COD(Cr)  $0.7\text{g}/\text{リットル}$ 、pH5.5であった。また500時間後の反応塔入口圧力(PI)が $74\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ にまで上昇した。

【0068】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放して円筒状のSUS製充填物を取り除き、固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、すり鉢状に固体触媒が沈降し、平均で27cmの沈降が観察された。また、固体触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行った結果、反応塔上部の固体触媒が、小さく摩耗していた。

【0069】

#### 実施例2

図1に示す湿式酸化処理装置を使用し、下記に記載する条件以外は、実施例1と同様の方法で処理を合計で500時間行った。



# 【0070】

処理に使用した固体触媒は、主成分としてチタンとジルコニウムの複合酸化物およびパラジウムからなる触媒で、それぞれの重量比が $TiO_2:ZrO_2:Pd$ 換算で49.5:49.5:1.0であった。また形状は、直径2.5mm $\phi$ ×長さ5mmのペレット状であった（平均粒径5.6mm）。この触媒は、直径600mm、長さ7000mmの円筒状の反応塔に1.5m<sup>3</sup>充填した。そしてこの固体触媒の充填層の上に、平均直径8mmの球状のSUS製ボールを高さ方向で250mm充填した。該充填物の比重は約7.9g/cm<sup>3</sup>であり、空隙率は39%であった。なお、該固体触媒の充填層の下にも、上記と同じSUS製ボールを高さ方向で100mm充填した。

# 【0071】

廃水の供給量は2.3m<sup>3</sup>/hr、供給空気量は $O_2/COD(Cr)=1.2$ の割合となるようにし、反応塔の最高温度が260℃となるようにして75kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力を保持するように処理を行った。

# 【0072】

処理に供した廃水は、COD(Cr)が38g/リットル、pH7.2であった。

# 【0073】

500時間後に得られた処理液の結果は、COD(Cr)0.8g/リットル、pH6.3であった。また500時間後の反応塔入口圧力(Pi)は、77kg/cm<sup>2</sup>Gであった。

# 【0074】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放してSUS製ボールを取り除き、固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、11cmの沈降が観察された。また、固体触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行ったが、特に固体触媒の変化は観察されなかった。

# 【0075】

## 比較例2

図1に示す湿式酸化処理装置を使用し、固体触媒の充填層の上にSUS製ボー

ルを充填せず、他の充填物を充填した以外は、実施例2と同じ処理条件で処理を行った。固体触媒の上に積めた充填物は、反応塔内に収まる直径596mm、高さ500mmの円筒状のSUS製容器で、円筒の下面は、SUS製金網であった。そして、該SUS製容器の内部に、実施例2と同じSUS製ボールを高さ方向で220mm充填した。処理開始時の反応塔入口圧力(P I)は、77kg/cm<sup>2</sup>Gであった。

【0076】

500時間後に得られた処理液の結果は、COD(Cr) 1.5g/リットル、pH6.5であった。また500時間後の反応塔入口圧力(P I)が79kg/cm<sup>2</sup>Gにまで上昇した。

【0077】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放して円筒状のSUS製充填物を取り除き、固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、すり鉢状に固体触媒が沈降し、平均で63cmの沈降が観察された。また、固体触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行った結果、反応塔上部の固体触媒が、小さく摩耗していた。

【0078】

実施例3

図2に示すオゾン酸化処理装置を使用し、下記の条件下で処理を500時間行った。以下に詳細な実験方法および結果について記述する。

【0079】

処理に使用した固体触媒は、主成分としてチタニアとマンガンからなる触媒で、それぞれの重量比がTiO<sub>2</sub>:MnO<sub>2</sub>換算で95:5であった。また形状は、直径5mmφ×長さ7mmのペレット状であった(平均粒径8.6mm)。そしてこの触媒を反応塔に30リットル充填した。処理に使用した反応塔の形状は、高さ6.0mの円筒形の反応塔であり、内径92mmであった。そして、この固体触媒の充填層の上に、平均直径12mmの球状のジルコニア製ボールを高さ方向で50mm充填した。この充填物の比重は約5.5g/cm<sup>3</sup>であり、空隙率は40%であった。なお、該固体触媒の充填層の下にも、上記と同じジルコニア

製ボールを高さ方向で50mm充填した。

【0080】

処理の方法は、廃水供給ライン10より送られてくる廃水を、廃水供給ポンプ3を用いて30リットル/hの流量で供給した後、熱交換器2で25℃となるように設定し、反応塔1の底より供給した。またオゾン発生器15によって生成したオゾン含有ガス（オゾン濃度100g/m<sup>3</sup>）を流量弁16により、0.71Nm<sup>3</sup>/hの流量に調節し、反応塔1の底より供給した。

【0081】

処理に供した廃水は、COD（Cr）が720mg/リットル、pH7.6であった。

【0082】

500時間後に得られた処理水の結果は、COD（Cr）60mg/リットルで、pH4.3であった。

【0083】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放してジルコニウム製ボールを取り除き、固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、3cmの沈降が観察された。また、固体触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行ったが、特に固体触媒の変化は観察されなかった。

【0084】

比較例3

図2に示すオゾン酸化処理装置を使用し、固体触媒の充填層の上にジルコニウム製ボールを充填せず処理を行った以外は、実施例3と同じ処理条件で処理を行った。

【0085】

500時間後に得られた処理水の結果は、COD（Cr）75mg/リットルで、pH4.4であった。

【0086】

そして500時間処理した後、処理を停止し、反応塔の上部を開放して固体触媒の沈降高さを測定した。その結果、17cmの沈降が観察された。また、固体

触媒を反応塔から抜き出し、その形状に関して観察を行った結果、反応塔上部の固体触媒が、小さく摩耗していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の方法の実施態様の一つである。

【図2】

本発明の方法の実施態様の一つである。

【図3】

本発明の装置における、運転開始当初の固体触媒と流動性押圧材との関係を示した説明図である。

【図4】

本発明の装置における、長期運転後の固体触媒と流動性押圧材との関係を示した説明図である。

【図5】

固定式押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水処理装置における、運転開始当初の固体触媒とグリッドとの関係を示した説明図である。

【図6】

固定式押圧手段としてグリッドを用いた従来の廃水処理装置における、長期運転後の固体触媒とグリッドとの関係を示した説明図である。

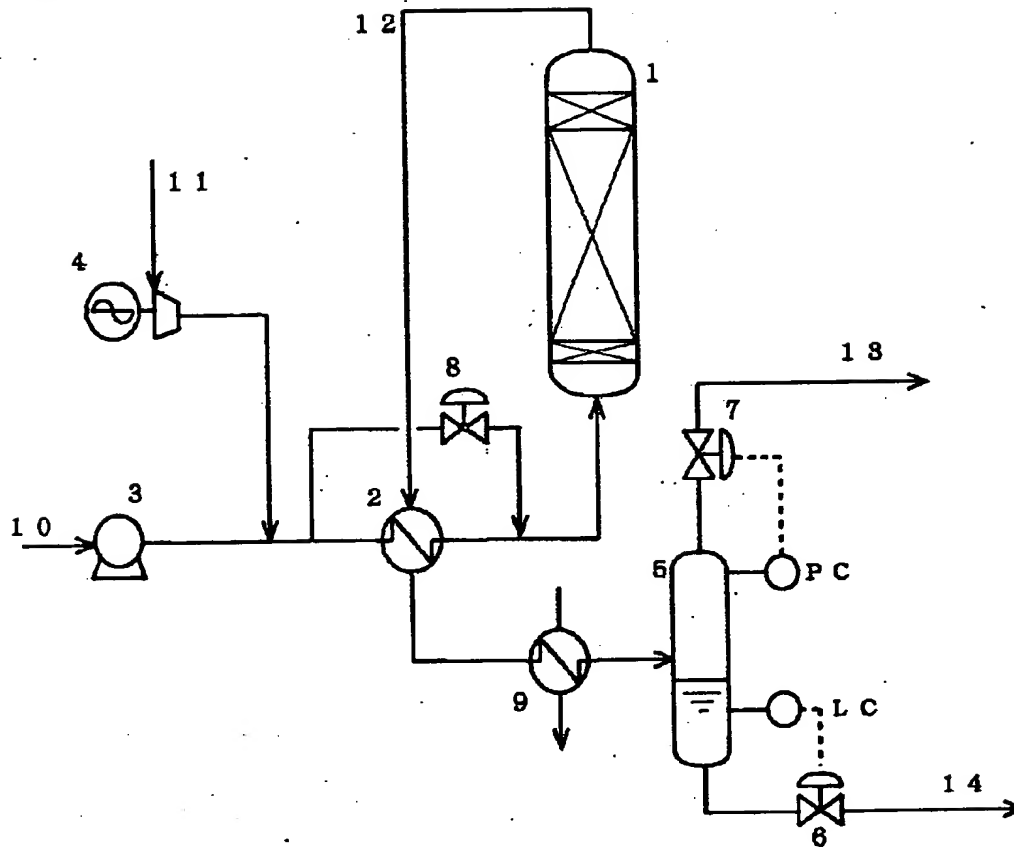
【符号の説明】

- 1 反応塔
- 2 熱交換器
- 3 廃水供給ポンプ
- 4 コンプレッサー
- 5 気液分離器
- 6 液面制御弁
- 7 圧力制御弁
- 8 バイパス調節弁
- 9 冷却器

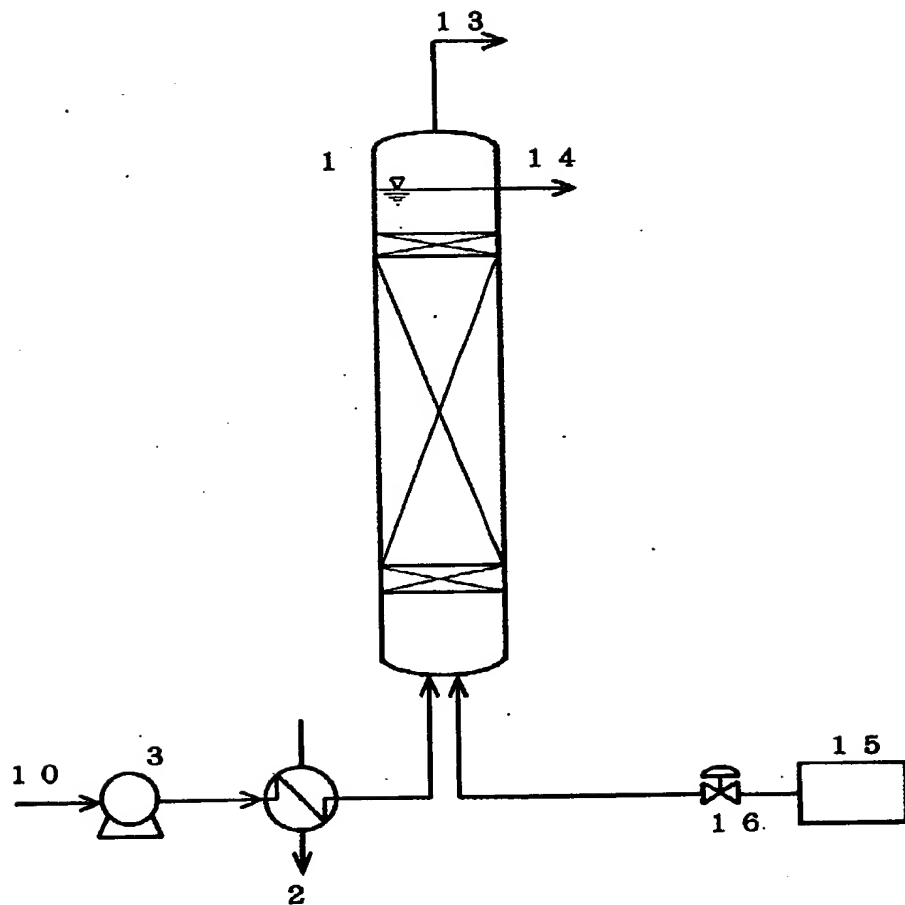
- 10 廃水供給ライン
- 11 酸素含有ガス供給ライン
- 12 処理液ライン
- 13 ガス排出ライン
- 14 処理液排出ライン
- 15 オゾン発生器
- 16 ガス流量調節弁
- 17 流動性押圧材の充填層
- 18 固体触媒の充填層
- 19 グリッド

【書類名】 図面

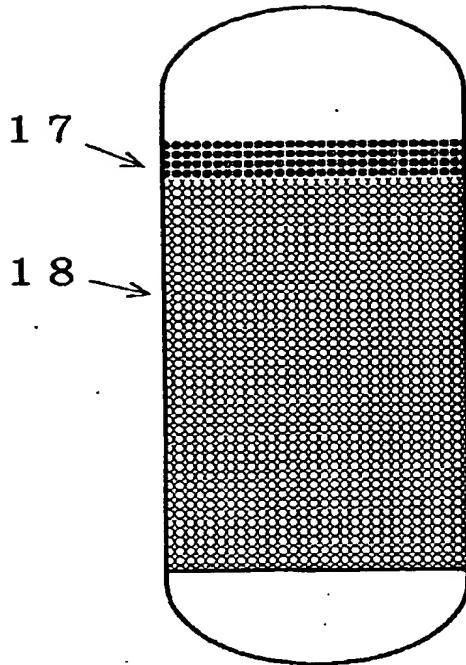
【図1】



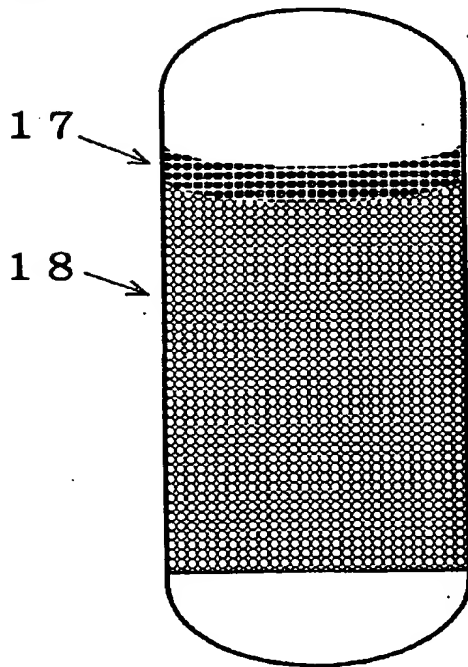
【図2】



【図3】

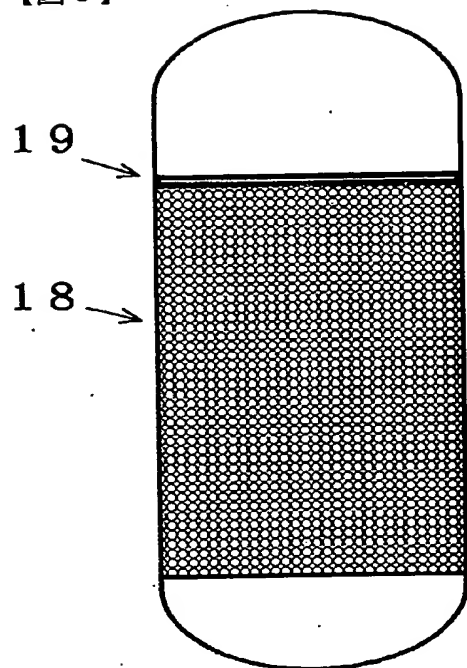


【図4】

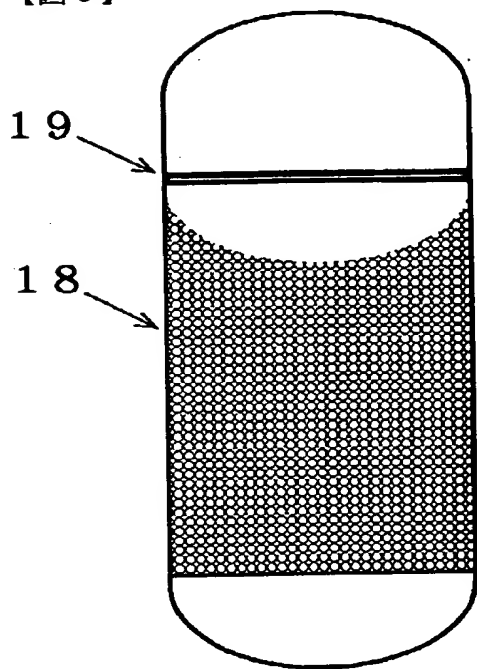




【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 各種産業プラントからの廃水を固体触媒および／または吸着材を用いて処理する際に、この固体触媒および／または吸着材の充填層内での運動を防止し、その運動による摩耗、ひいては性能劣化、圧力損失の上昇などの問題を解決し、長期にわたり安定的に廃水を処理することを可能とする方法および装置を提供する。

【解決手段】 固体触媒および／または吸着材の充填層の上に、この充填層の上表面の変化に応じて流動する流動性押圧材、例えば粒状の充填物を設ける。

【選択図】 なし

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000004628

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】

株式会社日本触媒

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒